

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-332504

(43)Date of publication of application : 30.11.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C04B 35/52

C23C 16/455

(21)Application number : 2000-155386

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 25.05.2000

(72)Inventor : HAMAGUCHI MAKI
KOBAYASHI NAOHIRO**(54) CVD INNER TUBE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inner tube which is used in a semiconductor manufacturing CVD apparatus, possessed of excellent heat-resistant and corrosion-resistant properties and an inner surface giving high adhesion to a CVD film component, and capable of protecting an Si wafer against contamination to the utmost.

SOLUTION: An inner tube used in a semiconductor manufacturing CVD apparatus is formed of glassy carbon and made to have characteristics such as a linear expansion coefficient, the surface roughness of a tube inner surface, and the number ratio of oxygen atom to carbon atom (O/C) in the inner surface of the tube or a ratio $I(D)/I(G)$ in the inner surface of the tube [in an equation, $I(D)$ denotes the C-C bond peak value of a diamond structure, and $I(G)$ denotes the C-C bond peak value of a graphite structure], where the above characteristics are controlled so as to improve the inner tube in adhesion to a CVD film component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-332504

(P2001-332504A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	4 G 0 3 2
C 0 4 B 35/52		C 2 3 C 16/455	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/455		C 0 4 B 35/52	A 5 F 0 4 5

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-155386(P2000-155386)

(22) 出願日 平成12年5月25日 (2000. 5. 25)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 濱口 眞基

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 小林 尚博

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CVD用インナーチューブ

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐熱性と耐腐食性を有するとともに、CVD膜成分と密着性の良い内部表面を有してSiウエハの汚染を極力抑制することのできた半導体製造用CVD装置用インナーチューブを提供するものである。

【解決手段】 半導体製造用CVD装置のインナーチューブの材質をガラス状炭素とし、更にCVD膜成分との密着性を高めるには、上記インナーチューブの特性として、線膨張係数、チューブ内部表面の表面粗さ、チューブ内部表面の酸素/炭素原子数比(O/C)、又はチューブ内部表面のI(D)/I(G)〔式中I(D)はダイヤモンド構造のC-C結合を示すピーク値を表し、I(G)は、グラファイト構造のC-C結合を示すピーク値を表す〕を本発明の通り制御する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス状炭素よりなることを特徴とするCVD用インナーチューブ。

【請求項2】 線膨張係数が $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ である請求項1に記載のCVD用インナーチューブ。

【請求項3】 JIS B0651及びJIS B0601に準ずる方法で測定される内部表面の表面粗さが $5 \sim 100 \text{ nm}$ である請求項1または2に記載のCVD用インナーチューブ。

【請求項4】 X線光電子分光法で測定される内部表面の酸素／炭素原子数比(O/C)が $0.04 \sim 0.4$ である請求項1～3のいずれかに記載のCVD用インナーチューブ。

【請求項5】 ラマン分光法で測定される、内部表面の化学結合状態を表す指標 $I(D)/I(G)$ 〔式中 $I(D)$ はダイヤモンド構造のC-C結合を示すピーク値を表し、 $I(G)$ は、グラファイト構造のC-C結合を示すピーク値を表す〕が $0.8 \sim 1.4$ である請求項1～4のいずれかに記載のCVD用インナーチューブ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体製造時に使用されるCVD装置のインナーチューブに関するものであり、特にSiウエハ汚染の原因となるパーティクル発生抑制効果をより高めたCVD装置のインナーチューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より半導体素子の製造には、1種以上の化合物ガスを気相で化学反応させて生成した珪素、窒化珪素等を薄膜状にウエハ上に形成する、いわゆる気相化学蒸着法(Cheical Vapor Deposition Method、以下CVD法という)が採用されている。ここで治具として利用されるインナーチューブは、図1に示す様にSiウエハを取り囲むように配置され、CVDプロセスにおけるウエハの温度均一化や反応ガスの流れ制御等の役割を果たす。

【0003】 Si半導体デバイス製造におけるCVD工程は、通常、高温かつSiH₄等の反応性(腐食性)ガス雰囲気下という過酷な状況にあるため、上記インナーチューブにも高度の耐熱性と耐腐食性、更には一定の機械的強度が要求される。従来、この様な過酷な状況に耐え得る程度の耐熱性等を有する材料として、石英ガラスが用いられてきた。

【0004】 ところで、Siウエハは、よりクリーンな状況での製造が求められ、不純物等の付着は極力避ける必要がある。しかし上記CVD法においては、図1に示す様に、ウエハ3の表面にSi含有層を化学蒸着させるために密封容器内でSi含有ガス5が上部より噴霧され、上記ガス成分がウエハ上のみならずインナーチューブ1の内部表面にも付着する(以下、インナーチューブ

に付着した上記ガス成分を「CVD膜成分」ということがある)。この様にSi成分が付着したインナーチューブは、生産性等の観点から逐一取り替えられるわけではなく繰り返し使用される。従って上記CVD膜成分は徐々に積層し、ついにはインナーチューブ本体から剥離してパーティクル(微小粒子不純物)としてウエハに付着し、製品の歩留まりを低下させる。

【0005】 従来、この様なパーティクルの発生を防止するため、定期的に上記インナーチューブをフッ酸や硝酸等の薬液で洗浄して堆積物を除去する作業が行われていたが、頻繁な洗浄作業は生産能率を下げ、且つ製造コストの上昇をまねく原因ともなる。また、インナーチューブの素材が石英ガラスである場合には、洗浄時にフッ酸等に腐食されて消耗が激しく寿命が短いため、取替えの為に生産能率の低下や製造コストの上昇を免れない。

【0006】 最近では、インナーチューブの素材として、Siウエハ製造時に用いるSiH₄等の腐食性ガスのみならず、この様な洗浄時の薬液に対しても耐腐食性を有するとして炭化珪素が用いられている。しかし、いずれにしろCVD膜成分の剥離によるパーティクルの発生という問題は解決されていないのが現状である。

【0007】 従って、半導体製造のCVD工程で用いられるインナーチューブには、優れた耐熱性と耐腐食性が要求されるとともに、膜除去等のメンテナンスの負担を軽減するため、本体に蒸着されるCVD膜成分が剥離し難い内部表面を有することが要求される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記事情に着目し、かねてより優れた性能を備えたガラス状炭素製インナーチューブの製造を期して研究を進めており、その成果の一つとして、原料前駆体の製造に使用する熱硬化性樹脂として、 115°C における硬化度 10% (T_{10})の到達時間が $5 \sim 60$ 分間である硬化特性を有し、しかもJIS-K6911に規定される円板式流れ試験において 100°C で 60 mm 以上の流動性を示す熱硬化性樹脂を選択し、該樹脂を遠心成形法によってチューブ状の熱硬化性樹脂成形体とし、これを炭素化处理する方法を採用すれば、要求される耐熱性・耐腐食性を満たすガラス状炭素製チューブが得られることを知り、先に特許出願を済ませた。

【0009】 しかしその後、更に改良研究を進めるうち、上記ガラス状炭素製チューブを半導体製造用CVD装置で用いるインナーチューブに適用する場合、CVD工程で該インナーチューブ内面に付着堆積したCVD膜成分の剥離に起因するマイクロパーティクルの発生を防止し、該マイクロパーティクルによるSiウエハの汚染を防止を阻止するうえで、該インナーチューブの物理的な特性が極めて重要になるとの知見を得た。

【0010】 本発明はこの様な課題に注目してなされたものであって、その目的は、優れた耐熱性と耐腐食性を

有するのは勿論のこと、内部表面のCVD膜成分との密着性を向上させてパーティクルの発生を抑え、Siウエハの汚染を極力抑制したCVD用インナーチューブを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明のCVD用インナーチューブとは、ガラス状炭素よりなり、下記①～④で定める1以上の特性を備えていることに特徴を有している。

【0012】①線膨張係数が $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ であること、

②JIS B0651及びJIS B0601に準ずる方法で測定される内部表面の表面粗さが $5 \sim 100 \text{ nm}$ であること、

③X線光電子分光法で測定される内部表面の酸素/炭素原子数比(O/C)が $0.04 \sim 0.4$ であること、

④ラマン分光法で測定される内部表面の化学結合状態を表す指標I(D)/I(G) [式中I(D)はダイヤモンド構造のC-C結合を示すピーク値を表し、I(G)は、グラファイト構造のC-C結合を示すピーク値を表す] が $0.8 \sim 1.4$ であること。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者らは前述した様な状況の下で、インナーチューブ内部表面に積層されるCVD膜成分の剥離によって発生するパーティクルに起因するSiウエハ汚染を極力低減することのできるCVD用インナーチューブの開発を期して鋭意研究を進めた。その結果、前記CVD用インナーチューブをガラス状炭素することが有効であることを突き止め、更にパーティクル発生の抑制を推し進めるべくガラス状炭素の特性について様々な角度から検討した結果、上記本発明に想到したものである。

【0014】本願発明では、半導体製造用CVD装置のインナーチューブの素材としてガラス状炭素を用いるが、特に、積層されるCVD膜成分との密着性等を高めてパーティクルの発生を抑制するには、下記の特性を満たすことが望ましいことを突き止めた。

【0015】以下に、各特性を規定した理由等について詳細に説明する。

【0016】

①線膨張係数； $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$

本発明者らは、Siウエハ上に付着する微小不純物、いわゆるパーティクル発生原因の一つが、一連のCVD工程における温度差にあることに着目した。即ち、CVD工程では、通常、化学蒸着が $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度で行われ、作業終了後ウエハを取り出す際には室温程度にまで温度を下げる。したがって、インナーチューブの材質とこれに付着する膜成分の線膨張率とが著しく異なる場合には、上記温度変化によって膜成分に引張応力或いは圧縮応力が作用し、インナーチューブ内部表面と膜成分

の間で界面剥離を起こし、パーティクルが発生すると考えられる。

【0017】これに関して、従来のCVD用インナーチューブの材質として使用されてきた石英や炭化珪素の線膨張係数を調査したところ、典型的なCVD膜成分の線膨張係数が、Si； 3.9×10^{-6} 、 Si_3N_4 ； 2.6×10^{-6} であるのに対し、上記石英や炭化珪素の線膨張係数は、 SiO_2 ； 0.5×10^{-6} 、SiC； 4.5×10^{-6} であり、CVD膜成分である窒化珪素やポリシリコンのそれと著しく異なっていることを突き止めた。

【0018】従って、CVD膜成分に対して近い線膨張係数を有する材料をインナーチューブの素材として使用すれば、上述の如く著しい温度差を生ずる状況においても、インナーチューブ内壁面からCVD膜成分が剥離し難く、パーティクルの発生を効果的に抑制し得ることが判明した。

【0019】従って本発明では、ガラス状炭素製インナーチューブの線膨張係数を、上記Siや Si_3N_4 等のCVD膜成分の線膨張係数に近づけることが好ましく、両者の線膨張係数が極端に異なるとCVD膜成分が剥離する原因となる。したがって、CVD用インナーチューブの線膨張係数は 2×10^{-6} 以上、好ましくは 2.5×10^{-6} 以上とし、また 3.5×10^{-6} 以下、好ましくは 2.9×10^{-6} 以下に抑えることとした。

【0020】尚、上記線膨張係数の測定は、JIS 1618に記載の「熱機械分析による線膨張の測定方法」に準じて行い、 $T_1 = 25^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 600^\circ\text{C}$ の平均線膨張率を採用した。

【0021】上記線膨張係数の範囲を満たすインナーチューブを得るには、本発明のガラス状炭素製インナーチューブを製造するにあたって、粉末状ないしは液状のフェノール樹脂を原料に用い、窒素雰囲気下、 $800 \sim 2600^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成することが好ましい。

【0022】②CVD用インナーチューブ内部表面の表面粗さ；JIS B0651及びJIS B0601に準ずる方法で $5 \sim 100 \text{ nm}$ 。

【0023】本願発明者らは、更に別の観点からパーティクルの発生要因について調べたところ、その要因の一つが、これまで用いられてきた石英や炭化珪素製のインナーチューブの内部表面と窒化珪素やポリシリコン等のCVD膜成分との接着強度不足にあることを突き止めた。そして、該CVD膜成分との接着性の良い材質について検討した結果、実質的にガラス状炭素のみからなるインナーチューブの表面を適度に粗面にしたものが、CVD膜成分と強固に接着しやすく、パーティクル発生の抑制効果が高いことを確認した。

【0024】尚、特開平9-77534号公報には、石英部材の内部表面をガラス状炭素で被覆した材料が提案されているが、該ガラス状炭素の表面粗さは不明であ

る。また、上記公報に開示されている $0.8 \mu\text{m}$ のガラス状炭素について検討してみたが、この様な薄膜では効果が不十分であった。

【0025】また、特開平 10-287495 号には、炭化珪素製のインナーチューブの表面をより平滑にする方法、即ち表面が平滑なガラス状炭素の表面に炭化珪素膜を形成し、その後ガラス状炭素を除去する方法が開示されている。ところがこの公報では、ガラス状炭素ではなく炭化珪素の表面粗さを規定していること、及びその目的が材料表面のガスの流れの均一化にあり、本発明の様にパーティクル発生の抑制を目的としてガラス状炭素の表面粗さを規定しているものではない。

【0026】本発明者らは、ガラス状炭素製インナーチューブの表面状態と、CVD 膜成分との密着性の関係を調べたところ、特に、ガラス状炭素の樹脂が溶融或いは液体状態にあるときの「自然表面」がそのまま炭素化されてできる表面粗さが、物理的なアンカー効果により、CVD 膜成分との密着性を高め、パーティクル発生を抑制する効果を有することを突き止めた。

【0027】本発明では、ガラス状炭素製インナーチューブが有する好ましい表面粗さを、上述の様にガラス状炭素の樹脂が溶融或いは液体状態にあるときの「自然表面」が炭素化されてできる表面粗さに基づき規定した。

【0028】この表面粗さが小さすぎる場合には、上記接着性が発揮されず CVD 膜成分が剥離しやすいため、JIS B0651 及び JIS B0601 に準じて、曲率半径が $5 \mu\text{m}$ の触針を用いて測定した表面粗さが、 5nm 以上とすることが好ましく、より好ましくは 10nm 以上である。また、この表面粗さが大きすぎると表面欠陥が増えて、チューブ内部表面自体が脱落し易くなるため、 100nm 以下とすることが好ましく、より好ましくは 60nm 以下である。

【0029】この様な好ましい表面粗さとする方法として、上述の通り、液状の樹脂或いは成形条件下で液体状態となる樹脂を原料とし、遠心成形によりガラス状炭素前駆体を形成する他、微細な溝状凹凸をインナーチューブ内部表面に施すことも有効である。特に、上記溝の形成方向は、インナーチューブの長さ方向に対して交差する方向であることが望ましいが、これは、インナーチューブの長さ方向の寸法変化が支配的であることによるものと考えられる。

【0030】またこの様な溝は、インナーチューブ製造工程中における樹脂成形体、キュアリング後の樹脂成形体、或いは焼成物のいずれかの状態で研削加工を施して形成することが可能である。

【0031】適度な表面粗さは、この様に表面を研磨することによっても得られるが、研磨を行う場合には、不純物の付着や加工ひずみ、又は加工キズ発生の恐れもあるため、インナーチューブの表面粗さを上記好適範囲内にするには、上記液状樹脂等を用いて遠心成形法で製造

することが好ましい。

【0032】③内部表面の酸素／炭素原子数比 (O/C) ; X 線光電子分光法で $0.04 \sim 0.4$ 。

【0033】本発明者らは、CVD 膜成分との密着性に影響を及ぼす因子として、更にインナーチューブ内部表面上の酸素含有率に着目した。即ち、インナーチューブ内部表面上の酸素含有率が著しく低い場合、内部表面は化学的に安定であると考えられ、この様な状態では、窒化珪素やポリシリコン等の典型的な膜成分がインナーチューブ表面から容易に剥がれてパーティクル発生の原因になり易い。従って、インナーチューブ内部表面にある程度の酸素を含有させて活性状態とし、CVD 膜成分との化学的親和力を高めれば接着性が高められることを知った。

【0034】そこで本発明では、この様なインナーチューブ内部表面上の酸素含有状態を、X 線光電子分光法で測定する酸素／炭素原子数比 (O/C) で規定することとし、この (O/C) 値を好ましくは 0.04 以上、より好ましくは 0.06 以上とすることとした。

【0035】一方、インナーチューブ内部表面上の酸素が過剰な状態、即ち (O/C) 値が大きすぎる場合には、CVD 工程で CO_2 や CO 等のガスが発生し、これらのガスがデバイスの欠陥原因になるばかりでなく、脱ガス時に CVD 膜成分が剥離してパーティクルの発生を助長することもあるので好ましくない。従って、上記 (O/C) 値は、好ましくは 0.4 以下、より好ましくは 0.2 以下に抑える。

【0036】尚、この様なインナーチューブ内部表面の酸素濃度は、下記の方法で調整することができる。即ち、酸素濃度が上記規定範囲に満たない場合には、酸素等の酸化性ガスを含む雰囲気中で加熱処理する方法、電気化学的酸化方法、または濃硝酸、重クロム酸等の薬液に浸漬させる方法等で酸素濃度を上昇させることができる。また、該酸素濃度が上記規定範囲を超える場合、その原因の一つとして炭化処理が不十分であるために残存する原料樹脂中の酸素含有官能基によることが考えられる。従ってこの様な場合には、再度高温で熱処理する等して酸素濃度を規定範囲内に調整することができる。

【0037】④内部表面の化学結合状態を表す指標 $\text{I}(\text{D})/\text{I}(\text{G})$ [式中 $\text{I}(\text{D})$ はラマン分光分析法におけるダイヤモンド構造の C-C 結合を示すピーク値を表し、 $\text{I}(\text{G})$ は、グラファイト構造の C-C 結合を示すピーク値を表す] が $0.8 \sim 1.4$ 。

【0038】本発明者らは、ガラス状炭素製インナーチューブの耐熱性、耐食性を高めるとともに、パーティクル発生の抑制効果も高めるには、チューブ内部表面におけるガラス状炭素の化学結合状態が重要な因子であることを突き止めた。

【0039】本発明では、この様なガラス状炭素の化学結合状態を、ラマン分光分析法における $\text{I}(\text{D})/\text{I}(\text{G})$

(ダイヤモンド構造のC-C結合を示すピーク値；I(D)と、グラファイト構造のC-C結合を示すピーク値；I(G)との比)を指標として調べたところ、前記I(D)/I(G)をある特定範囲内とすることで、耐食性等が向上するとともにパーティクルの発生が著しく抑制されることが分かった。

【0040】即ち、上記I(D)/I(G)が小さすぎる場合には、パーティクルが多量に発生し、また耐腐食性も好ましくないため、本発明では上記I(D)/I(G)を好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上とした。

【0041】尚、I(D)/I(G)が小さすぎる場合、チューブ内部表面のガラス状炭素はダイヤモンド質に比してグラファイト質が多く占めている状態にあるため、化学的に安定なグラファイトの性質が発現して、CVD膜成分との密着性が低下するとともに、グラファイトの性質に起因して耐腐食性も低下すると考えられる。

【0042】また、このI(D)/I(G)の値が著しく大きい場合もパーティクルが発生し易くなるため、上記I(D)/I(G)は、好ましくは1.4以下、より好ましくは1.3以下に抑えることとした。I(D)/I(G)の値が著しく大きい場合には、チューブ内部表面に、化学的に不安定、つまり活性な構造が多く存在するため、CVD工程においてこの様な構造が分解し易く、パーティクルが多量に発生するものと考えられる。

【0043】尚、上記ラマン分光分析法におけるI(D)/I(G)の測定原理は以下の通りである。即ち、炭素試料のラマンスペクトルは、グラファイト構造に由来するラマンバンド(Gバンド)が 1580 cm^{-1} に現れ、結晶性(黒鉛化度)が低くなるにつれ、Gバンドが 1600 cm^{-1} へ高波数シフトするとともに、 1360 cm^{-1} 付近にダイヤモンド構造に由来するラマンバンド(Dバンド)が現れる。上記炭素材料のI(D)/I(G)は、このGバンドとDバンドのシグナルをローレンツ関数でカーブフィットして面積値を求め、このGバンドとDバンドの面積比で示されるものである。

【0044】上記I(D)/I(G)の範囲を満たすインナーチューブを得るには、本発明のガラス状炭素製インナーチューブを製造するにあたって、フェノール樹脂成形体を 1000°C 以上、 2000°C 以下で焼成することが好ましく、また、内部表面は鏡面加工しないことが好ましい。

【0045】本願発明で、ガラス状炭素製インナーチューブのCVD膜成分との接着性を更に向上させるには、以上に説明した特性を少なくとも1以上満たすことが好ましく、最も好ましくは上記の特性を全て満たすことである。

【0046】尚、本発明でガラス状炭素インナーチューブの原料として用いる樹脂として、フェノール樹脂やフラン樹脂等の一般的に知られている熱硬化性樹脂を全て

使用することができ、限定されるものではないが、特に好ましいのは、固体樹脂においては 115°C における硬化度10%の到達時間(T10)が5~60分間である硬化特性を有し、且つJIS-K6911に規定される円板式流れ試験において 100°C で60mm以上の流動性を示す熱硬化性樹脂、液状樹脂においてはゲル化時間が5~60分の液状熱硬化性樹脂である。前記液状熱硬化性樹脂を使用する場合、ゲル化時間が5分未満のものでは、生成ガスが逸散するまでに硬化が進み、ガス抜け不良となって気孔欠陥や割れなどを起こす恐れがあり、逆にゲル化時間が60分を超えるものは、成形に極めて長時間を要するとともに、揮発分を多量に含む場合が多いため成形時のガス発生量が多くなり、表面状態の良好な成形体を得ることが困難となる。尚、上記ゲル化時間とは、JIS 6901に準ずる方法により 115°C で測定したゲル化時間をいい、より好ましい液状熱硬化性樹脂のゲル化時間は10~40分である。

【0047】また、成形原料の99質量%以上が熱硬化性樹脂で、充填材等を実質的に含まない原料を使用することが好ましい。

【0048】上記ガラス状炭素製インナーチューブの製造は、一般的なガラス状炭素の製造方法で行えばよい。ガラス状炭素の製造方法は、一般に大別して原料樹脂の成形工程と得られた成形体の炭素化工程からなり、炭素化工程での成形体のひずみを防止するため炭素化工程前に予備加熱を行ってもよい。

【0049】ガラス状炭素製インナーチューブの製造では、上記成形工程で原料樹脂を円筒形に成形するが、この場合の成形法は特に限定されるものではなく、遠心成形法、射出成形法、押出成形法等を採用することができる。前記成形法のうち、好ましくは遠心成形法であり、その理由として、該成形法では、遠心力により熔融状態の原料樹脂を成形型の内面側に流動させて硬化させるため、チューブ状物の成形が容易で成形体の寸法精度も高く、更には成形時において内面側が開放されているのでガス抜きも良好に行えることが挙げられる。

【0050】尚、上記遠心成形法で成形する場合には、図2に示す遠心成形装置を用いることが推奨される。図2において6は円筒形であることが好ましく、また少なくとも一方の端部は、樹脂硬化反応時に発生するガスが外部へ抜けるように開口部を有していることが望ましい。更にこの成形型6が、モーターまたはプーリーにより高速回転させることができ、また製造されたインナーチューブの取り出しを容易にするという観点から分割可能な構造とすることが望ましい。型の材料としては、金属やセラミック、または樹脂などを用いることができるが、強度や加工しやすさの点で金属が好適である。

【0051】樹脂原料は、図2に示される成形型6の内部に装填される。樹脂の装填は、成形型を静止させた状態で行うか、或いは回転させながら行ってもよい。成形

10

20

30

40

50

型の回転速度は、型の直径や樹脂の性状・反応性によって異なるが、重力の2倍以上、好ましくは10G以上の重力が発生するように設定することが望ましい。

【0052】本発明においては、遠心成形の型内に樹脂原料8を装填し、型を回転させながら、樹脂を硬化反応の進行する温度以上に加熱することが望ましく、図2に示すように成形型6の外周に配置されたヒータ（加熱炉）7により加熱することが好ましい。樹脂原料8が上記の性状を有する場合には、樹脂が加熱により溶融し、型の回転によって発生する遠心力によって圧縮力が働き、内径のほぼ一定な均一な肉厚のパイプ形状に成形されるため好ましい。樹脂に含まれる揮発成分や成形過程で発生するガス状成分は、型に接しない樹脂表面から散逸させることができる。

【0053】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0054】（1）線膨張係数に関する実施例

（1-1）原料樹脂の製造

ガラス状炭素の原料として、フェノール樹脂やフラン樹脂等の熱硬化性樹脂が好適であり、本実施例では、市販のフェノール樹脂である昭和高分子製BRL-240を用いた。上記フェノール樹脂の硬化特性：115℃でのゲル化時間が50分

【0055】（1-2）成形

内径325mm、長さ2000mmの円筒型の金型が付属した遠心成形機を用いた。前記遠心成形機には、前記回転金型を覆うように電気ヒーターが配置され、加熱しながら成形することができるものを用いた。この金型に前記樹脂を6kg充填し、金型内表面の温度を100℃に加熱して樹脂を溶融した。この温度に保持したまま10時間、金

型を毎分600回転の速度で回転させた。その後、室温まで冷却してフェノール樹脂成形体を金型から取り出した。

【0056】前記フェノール樹脂成形体は、厚さ2.5mm、長さ2000mm、外径325mmの円筒形であった。

【0057】（1-3）キュアリング

上記フェノール樹脂成形体を、空气中300℃で200時間加熱処理した。尚、この処理は、次の炭化工程でフェノール樹脂成形体の熱変形を防止する為に行うものであり、変形の恐れがない場合には省略することも可能である。

【0058】（1-4）炭化処理工程

上記フェノール樹脂成形体を5本用意し、不活性ガス雰囲気下で、それぞれ800℃、1100℃、1600℃、2100℃、2600℃で熱処理して炭化させた。いずれの場合も、厚さ2.1mm、長さ1600mmのガラス状炭素製円筒が得られ、この円筒の両端を切断して長さ1000mmのCVD用インナーチューブを得た。

【0059】（1-5）評価方法

線膨張係数の測定は、JIS1618記載の「熱機械分析による線膨張の測定方法」に準じて行い、 $T_1 = 25^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 600^\circ\text{C}$ の平均線膨張率を採用した。

【0060】また、パーティクル発生量は、前記インナーチューブを縦型のLP-CVD装置に付設し、処理温度650℃にてSiH₄とH₂の混合ガスを流してSiウエハ上にポリシリコン膜を形成した後、ウエハ表面の0.2μm以上のパーティクル数を、テンコール(Tencor)社製 サーフスキャン(Surfscan)6220型で測定した。

【0061】その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

実験No.	1	2	3	4	5	石英	SiC
炭化処理温度(℃)	800	1100	1600	2100	2600	-	-
線膨張係数($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	2.2	2.4	2.5	2.7	2.9	0.5	4.5
パーティクル数※ (個/ウエハ)	平均	9	8	5	4	26	31
	最小	7	6	2	3	19	17
	最大	16	9	10	7	51	39

※10枚のウエハの測定値を示す

【0063】線膨張係数が $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ の範囲内にある実験No. 1～5は、ウエハ表面に付着するパーティクルの発生を顕著に抑制することができた。これに対し、線膨張係数が本願発明の規定範囲外にある石英や炭化珪素を材質とするインナーチューブでは、パーティクルが多く発生した。

【0064】（2）表面粗さに関する実施例

（2-1）原料樹脂の製造

上記実施例（1）の場合と同様、市販のフェノール樹脂

である昭和高分子製BRL-240を用いた。

【0065】このフェノール樹脂および触媒であるテトラメチレンヘキサミン(HMT)を下記の表2に示す割合で夫々混合し、65℃で6時間反応させた後、真空下で加熱を続け、水分率が5mass%以下となるまで脱水した。

【0066】（2-2）成形・キュアリング

成形時の回転時間を5時間としたことを除き、上記実施例（1）の場合と同様に成形・キュアリングを行った。

【0067】(2-3)炭化処理工程

上記フェノール樹脂成形体を、不活性ガス雰囲気下、1600℃で熱処理して炭化させた。厚さ2.1mm、長さ1600mmのガラス状炭素製円筒が得られ、各円筒の両端を切断して長さ1000mmのCVD用インナーチューブを得た。

実験No.	6	7	8	9	10	11	12	石英	SiC
原料の仕込み比 (質量部)	フェノール樹脂 ヘキサメチレンテトラミン	100 2	100 4	100 6	100 8	100 2	100 2	— —	— —
研磨処理の有無	—	—	—	—	研磨処理	研磨処理	研磨処理	—	—
表面粗さ(nm) ^{※1}	測定長0.4mm 測定長1.25mm	12 45	16 50	25 52	26 56	8 19	1.2 3.6	82 166	160 250 1300 3800
パーティクル数 ^{※2} (個/ウエハ)	平均 最小 最大	6 5 11	6 5 10	9 4 19	11 8 13	15 9 21	20 11 26	21 13 32	28 19 51 39

※1 4点の測定値の平均を示す

※2 10枚のウエハの測定値を示す

【0070】尚、実験No. 10～12は、実験No. 6と同様のインナーチューブを用意し、その内部表面をそれぞれ粒度の異なるダイヤモンドスラリーを用いて、一般的な方法により研磨加工を行ったものである。

【0071】中心線表面粗さ(Ra)は、ランクテラ社製触針式粗さ計を用い、ハンドリング時等に生じた表面キズのない領域におけるインナーチューブの長さ方向と平行な方向の表面粗さを、JIS B 0651及びJIS B 0601に準じ、曲率半径が5μmの触針を用いて測定した。

【0072】表2に示す結果より、Raが本願発明の範囲内にある実験No. 6～10は、従来の石英や炭化珪素製のインナーチューブと比較して、パーティクルを顕著に低減することができることがわかる。

【0073】これに対し、実験No. 11では多くのパーティクルが発生したが、これはRaが本願発明の規定範囲を下回り、表面が平滑すぎるためにCVD膜成分との物理的な接着効果が小さいことによると考えられる。また、実験No. 12でも多くのパーティクルが発生したが、この原因として研磨時に微小クラックが発生することが考えられる。

実験No.	13	14	15	16	石英	SiC
研削加工	なし	成形後	キュアリング後	炭化後	—	—
表面粗さ(nm) ^{※1}	測定長0.4mm 測定長1.25mm	26 56	890 1600	920 1650	1100 1800	160 250 1300 3800
パーティクル数 ^{※2} (個/ウエハ)	平均 最小 最大	11 8 13	18 11 26	22 9 28	21 15 36	26 19 51 39

※1 4点の測定値の平均を示す

※2 10枚のウエハの測定値を示す

【0078】表3より、研削加工を施した実験No. 14～16は、表面粗さは石英や炭化珪素製のインナーチューブと同等であるが、チューブの長さ方向と直行する方向に溝状の凹凸を施すことで、パーティクルの発生を顕著に低減することができた。

【0068】(2-4)評価方法

実施例(1)の場合と同様に、Siウエハ上にポリシリコン膜を形成させてパーティクルの発生量を測定した。その結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

【0074】(2-5)チューブ内面に凹凸を設けた場合の実施例

また本願発明では、表面粗さをインナーチューブ内面に凹凸を設けて調節した場合についても実験を行った。即ち、上記表面粗さに関する実施例の場合と同様に、原料樹脂を製造し、成形・キュアリング・炭化処理を行い、表面に溝を形成するための研削加工を、下記実験No. 13では行わず、実験No. 14では樹脂成形体を成形後、実験No. 15ではキュアリング後、更に実験No. 16では炭化処理工程の後に行った。研削加工は、それぞれ長さ方向の円筒中心を軸に円筒形部材を回転させながら行った。

【0075】中心線表面粗さ(Ra)の測定は、前記の場合と同様にランクテラ社製触針式粗さ計を用い、インナーチューブの長さ方向と平行な方向の表面粗さをJIS B 0651及びJIS B 0601に準じて行った。

【0076】それぞれの表面粗さの測定結果を表3に示す。

【0077】

【表3】

【0079】(3)表面酸素濃度に関する実施例

(3-1)原料樹脂の製造

上記実施例(1)と同じく、市販のフェノール樹脂である昭和高分子製BRL-240を用いた。

【0080】また、フェノール樹脂を100質量部およ

び触媒としてテトラメチレンヘキサミン（HMT）8質量部を混合し、65℃で6時間反応させた後真空中で加熱を継続し、水分率が5mass%以下となるまで脱水した。

【0081】（3-2）成形・キュアリング

成形時の回転時間を5時間としたことを除き、上記実施例（1）の場合と同様に成形・キュアリングを行った。

【0082】（3-3）炭化処理工程

上記フェノール樹脂成形体を4本用意し、不活性ガス雰囲気下で、それぞれ1000℃、1500℃、2000℃、2500℃で熱処理して炭化させた。いずれの場合も厚さ2.1mm、長さ1600mmのガラス状炭素製円筒が得られ、この円筒の両端を切断して長さ1000mmのCVD用インナーチューブを得た。

【0083】また、2500℃で炭化処理したチューブを別に用意し、0.1mol/l NaOH水溶液中、20mA/cm²の条件で5分間あるいは20分間電解酸化を施した。

【0084】（3-4）評価方法

実験No.		17	18	19	20	21	22	石英	SiC
炭化処理温度(℃)		1000	1500	2000	2500	2500	2500	—	—
電解酸化時間(分)		0	0	0	0	5	20	—	—
O/C値	最表面	0.08	0.06	0.05	0.02	0.11	0.49	—	—
	0.5nm深さ※1	0.04	0.02	0.02	0	0.09	0.18	—	—
	5nm深さ※1	0.03	0.01	0.01	0	0	0.07	—	—
パーティクル数※2 (個/ウエハ)	平均	7	8	11	33	14	52	26	31
	最小	6	5	3	27	12	26	19	17
	最大	11	10	13	41	19	66	51	39

※1 アルゴンプラズマエッチング後の試料内部の測定値を参考までに示す。深さの値は、Si標準試料を基準とする。

※2 10枚のウエハの測定値を示す

【0089】O/Cは、炭化処理温度を高めると減少する傾向にあるが、これは原料であるフェノール樹脂中の酸素原子が、高温で処理するほど熱分解により脱離し易くなるためであると考えられる。

【0090】表4より、実験No. 17～19、21は、本発明で規定するO/Cの数値範囲を満たしており、従来の石英や炭化珪素製のインナーチューブと比較して、ウエハに発生するパーティクルを顕著に低減できることが分かった。これに対し実験No. 20は、O/Cが本発明の規定範囲を下回り、パーティクルを多く発生させる結果となった。

【0091】また、実験No. 21に示すように高温で炭化処理を行った場合でも、適度の電解酸化を行うことでパーティクルを大幅に低減させることができた。但し、実験No. 22に示すように電解酸化を過剰に行うと、石英や炭化珪素製よりも多くのパーティクルを発生させることとなった。

【0092】（4）結晶性に関する実施例

（4-1）原料樹脂の製造

ガラス状炭素の原料として、本発明例では、市販の液状フェノール樹脂である群栄化学製PL-4804を用い

酸素/炭素原子数比は、上記炭化処理して得られたインナーチューブをエタノール中で5分程度超音波洗浄した後、X線光電子分光装置で測定した。

【0085】測定に使用した上記X線光電子分光装置の分析条件等は以下の通りである。

【0086】分析装置：パーキン・エルマー社製PHI 5400MC X線光電子分光装置

X線源：MgK α

X線出力：400W（15kV・26.7mA）

分析領域：1.1mm ϕ

検出器と試料のなす角度：45°

Ar⁺スパッタ速度：SiO₂換算で20オングストローム/分（1.5kV・25mA）本文中のスパッタ深さは全てSiO₂換算で示す。

【0087】製造条件、XPS分析結果、及び評価結果を表4に示す。

【0088】

【表4】

た。

【0093】上記液状フェノール樹脂の硬化特性：115℃でのゲル化時間が40分このフェノール樹脂100質量部および触媒としてテトラメチレンヘキサミン（HMT）5質量部を混合し、65℃で1時間攪拌して成形原料とした。

【0094】（4-2）成形・キュアリング

成形時の回転時間を5時間としたことを除き、実施例（1）の場合と同様に成形・キュアリングを行った。

【0095】（4-3）炭化処理工程

上記フェノール樹脂成形体を4本用意し、不活性ガス雰囲気下で、それぞれ1000℃、1500℃、2000℃、3000℃で熱処理して炭化させた。いずれの場合も、厚さ2.1mm、長さ1600mmのガラス状炭素製円筒が得られ、この円筒の両端を切断して長さ1000mmのCVD用インナーチューブを得た。

【0096】尚、後述の実験No. 27は、実験No. 23と同じ条件で製造したインナーチューブの内面を精密研磨により鏡面に仕上げたものである。

【0097】（4-4）評価方法

上述の通り、炭素試料のラマンスペクトルは、グラフア

イト構造に由来するラマンバンド（Gバンド）が 1580 cm^{-1} に現れ、結晶性（黒鉛化度）が低くなるにつれ、Gバンドが 1600 cm^{-1} へ高波数シフトするとともに、 1360 cm^{-1} 付近にラマンバンド（Dバンド）が現れる。

【0098】本発明では、GバンドとDバンドのシグナルをローレンツ関数でカーブフィットして面積値を求め、このGバンドとDバンドの面積比を $I(D)/I(G)$ として評価した。

【0099】尚、この測定に使用したラマン分光光度計の10 設定条件等は以下の通りである。

実験No.	23	24	25	26	27 ^{※1}	石英	SiC
炭化処理温度(°C)	1000	1500	2000	3000	1000	—	—
$I(D)/I(G)$	1.31	0.88	0.98	0.76	1.92	—	—
パーティクル数 ^{※2} (個/ウエハ)	平均	6	8	14	32	26	31
	最小	2	6	3	24	19	17
	最大	13	13	21	47	44	39

※1 実験No.23と同一条件で製造したチューブの内面を鏡面仕上げたものである

※2 10枚のウエハの測定値を示す

【0102】実験No. 23～25は、本願発明で規定する $I(D)/I(G)$ を満たしており、パーティクルの発生を微少とすることができた。これに対し、実験No. 26では、 $I(D)/I(G)$ が本願発明の規定範囲に満たず、パーティクルが石英や炭化珪素を用いた場合と同等若しくはそれ以上発生する結果となった。その理由として、 $I(D)/I(G)$ が小さい、即ちC-C二重結合の割合が高い場合には、CVD膜成分との化学的な相互作用が小さい為、膜の密着強度が減少することが考えられる。

【0103】また、実験No. 27では、 $I(D)/I(G)$ が本願発明の規定範囲を超え、この場合もパーティクルが石英や炭化珪素の場合と同程度発生した。これは、研磨による構造の乱れ、或いは構造の乱れによって生じる微小クラックが膜の剥離の一因となっていると推測される。

【0104】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、材質をガラス状炭素とすることで、優れた耐熱性、耐腐食性を有し、更にパーティクルの発生原因となるCVD膜成分の剥離が起こり難いCVD用インナーチューブを提

【0100】装置：日本分光(株)製NR-1000型レーザーラマン分光光度計

測定方法：90度散乱法

励起光源：アルゴンイオンレーザー

励起波長：488.0nm

励起光出力：300mW

測定領域： $1000-2000\text{ cm}^{-1}$

分解能：約 8 cm^{-1}

製造条件、及び評価結果を表5に示す。

【0101】

【表5】

供することができた。更に、上記ガラス状炭素製インナーチューブの特性として、線膨張係数、チューブ内部表面の表面粗さ、チューブ内部表面の酸素含有濃度、又はチューブ内部表面の化学結合状態を表す指標 $I(D)/I(G)$ を規定することにより、パーティクル発生の抑制効果をより高めたCVD用インナーチューブを提供することができた。

【図面の簡単な説明】

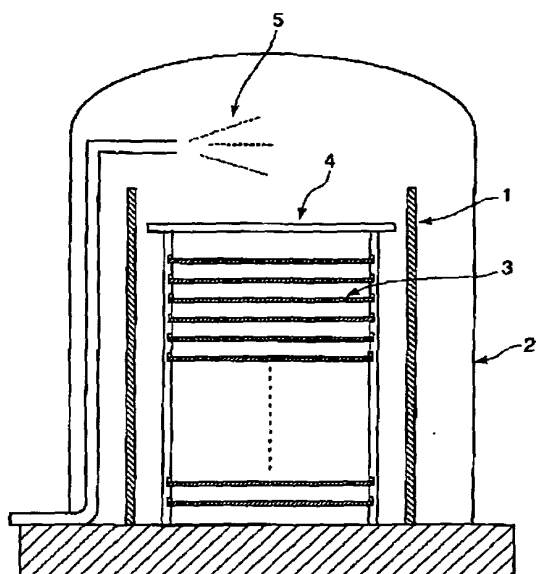
【図1】半導体製造用CVD装置を例示する概略断面説明図である。

【図2】本発明品の製造に用いることのできる遠心成形装置を例示する概略断面説明図である。

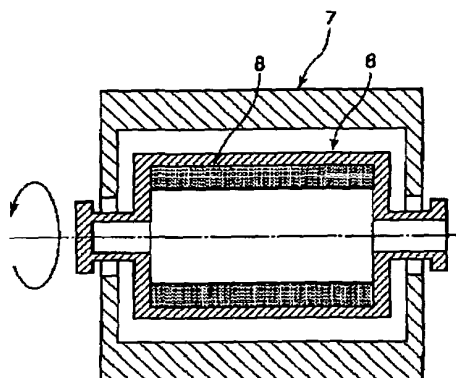
【符号の説明】

- 1 インナーチューブ
- 2 アウターチューブ
- 3 Siウエハ
- 4 ウエハ支持ボード
- 5 原料ガス
- 6 成形型
- 7 ヒータ
- 8 樹脂原料

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G032 AA07
4K030 CA04 GA01 KA08 KA46
5F045 BB14 DP19 DQ05 EC02 EC05
EF02